

# Catalysts, method of preparing the catalysts, and polymerization processes wherein the catalysts are used.

Patent Number: ㊦ EP0277003

Publication date: 1988-08-03

Inventor(s): TURNER HOWARD WILLIAM; HLATKY GREGORY GEORGE

Applicant(s):: EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)

Requested Patent: ㊦ WO8805792

Application Number: EP19880300698 19880127

Priority Number (s): US19870011471 19870130; US19870133052 19871221

IPC Classification: C07F17/00 ; C08F4/64 ; C08F4/76 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00

Equivalents: AU1294588, AU610863, BR8805025, CA1338687, DE3855727D, ES2095273T, ㊦ FI101478B, FI884486, HU52791, IL85098, JP1501950T, JP2880176B2, PL270366, PL276385, ㊦ PT86671, RU2074770, YU16188, YU178789

## Abstract

A catalyst is prepared by combining a bis(cyclopentadienyl)zirconium compound which may be represented by one of the following general formulae: (A-Cp)MX<sub>1</sub>X<sub>2</sub> (A-Cp)MX<sub>1</sub>X<sub>2</sub> (A-Cp)ML; and (Cp\*)(CpR)MX<sub>1</sub> wherein: M is a metal selected from the Group consisting of titanium (Ti), zirconium (Zr) and hafnium (Hf); (A-Cp) is either (Cp) (Cp\*) or Cp-A'-Cp\* and Cp and Cp\* are the same or different substituted or unsubstituted cyclopentadienyl radicals; A' is a covalent bridging group containing a Group IV-A element; L is an olefin, diolefin or arylene ligand; X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> are, independently, selected from the Group consisting of hydride radicals, hydrocarbyl radicals, substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metalloid radicals and the like; X'1 and X'2 are joined and bound to the metal atom to form a metallacycle, in which the metal, X'1 and X'2 form a hydrocarbocyclic ring having from about 3 to about 20 carbon atoms; and R is a substituent on one of the cyclopentadienyl radicals which is also bound to the metal atom. with a second compound comprising a cation capable of donating a proton and a bulky, labile anion comprising a plurality of boron atoms capable of stabilizing the zirconium cation formally having a coordination number of 3 and a valence of +4 which is formed as a result of the combination, said second compound having one of the following general formulae: [L'-H][(CX)<sub>a</sub>(BX')<sub>m</sub>X''<sub>b</sub>] Wherein: L'-H is either H<+>, ammonium or a substituted-ammonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical, a phosphonium or substituted-phosphonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical and the like; B and C are, respectively, boron and carbon; X, X' and X'' are radicals selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, halide radicals, hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metalloid radicals and the like; a and b are integers >= 0; c is an integer >= 1; a + B + c = an even-numbered integer from 2 to about 8, and m is an integer ranging from 5 to about 22. [L'-H][[(CX)<sub>3</sub>a'(BX<sub>4</sub>)m'(X<sub>5</sub>)b']]<sub>2</sub>M] Wherein: L'-H is either H<+>, ammonium or a substituted-ammonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical, a phosphonium or substituted-phosphonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical and the like; B, C, M and H are, respectively, boron, carbon, a transition metal and hydrogen; X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> and X<sub>5</sub> are radicals selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, halide radicals, hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metalloid radicals and the like; a' and b' are the same or a different integer >= 0; c' is an integer >= 2; a' + b' + c' = an even-numbered integer from 4 to about 8; m' is an integer from 6 to about 12; n is an integer such that 2c' - n = d' and d' is an integer >= 1. Many of the catalysts thus formed are stable and isolable and may be recovered and stored. The catalysts may be preformed and then used to polymerize olefins or the catalysts may be formed in situ during polymerization by adding the separate components to the polymerization reaction. The catalysts will be formed when the two components are combined at a temperature within the range from about -100 DEG C to about 300 DEG C. The catalysts thus prepared afford better control of polymer molecular weight and are not subject to equilibrium reversal. The catalysts thus produced are also less pyrophoric than the more conventional Ziegler-Natta olefin polymerization catalysts.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公表特許公報(A)

平1-501950

⑬ 公表 平成1年(1989)7月6日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup>C 08 F 10/00  
4/64

識別記号

MFG  
1 0 1

庁内整理番号

8319-4J

審査請求 未請求

予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全17頁)

⑮ 発明の名称 触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

⑯ 特 願 昭63-501758

⑰ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑱ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月22日

⑲ 国際出願 PCT/US88/00222

⑳ 国際公開番号 WO88/05792

㉑ 国際公開日 昭63(1988)8月11日

優先権主張

㉒ 1987年1月30日 ㉓ 米国(US) ㉔ 011,471

㉕ 1987年12月21日 ㉖ 米国(US) ㉗ 133,052

㉘ 発 明 者

ターナー、ハワード・ウィリアム

アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレン 303

㉙ 発 明 者

ラトキー、グリゴリー・ジョージ

アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センター・ブールバード 15900、エヌ-2

㉚ 出 願 人

エクソン・ケミカル・パテンツ・インク

アメリカ合衆国07036-0710 ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900

㉛ 代 理 人

弁理士 山崎 行造 外3名

㉜ 指 定 国

AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

## 特許請求の範囲

## 特許請求の範囲

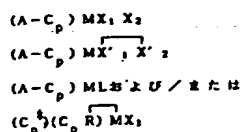
1. (a) 通した溶媒または希釈剤中で、プロトンと反応できる最低一つの置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物から成り、前記金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低一つの第一化合物および、プロトンを与えることができるカチオンと、複数の酸素原子を含む、かき高で不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することができるアニオンとから成る最低一つの第二化合物を一括にし、

(b) 第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが前記金属化合物に含まれる前記置換基と反応するのに十分な時間、段階(a)で接触を保持し、

(c) 段階(b)からの直接生成物として、または1つまたはそれ以上の前記直接生成物の分解産物として、活性触媒を回収する。

該段階から成る、触媒の製法。

2. 前記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ:

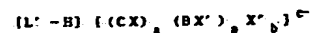


ここで:

Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属;  $(A-C_p)$  は  $(C_p)(C_p^+)$  または  $C_p-A'-C_p^+$  で、 $C_p$  および  $C_p^+$  は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロペンタジエニル基で、任意に2箇の独立的に置換された、または置換されない基であり;  $A'$  は第IV-A族の元素を含む共有結合架橋基であり; Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリールリガンドである;  $X_1$  および  $X_2$  はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、任意に2箇の低級アルキル置換基または2箇のハイドライド、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され;  $X_1'$  および  $X_2'$  は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここでは金属、 $X_1'$  および  $X_2'$  は約3乃至約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成し; Rは、やはり金属原子に結合したシクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である

請求項1に記載の方法。

3. 前記第二化合物が、次の一般式

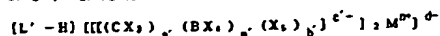


ここで:

$L'-H$  は  $H^+$ 、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの炭素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフォニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル

基によって置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；BおよびCはそれぞれ酸素および炭素であり；X、X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれる基であり；aおよびbは $\geq 0$ の整数で；cは $\geq 1$ の整数； $a+b+c=2$ から約8までの偶数の整数；mは5～約22の範囲の整数である；

および/または

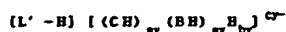


ここで：

L'-HはH<sup>+</sup>、アンモニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり、B、C、M、およびHはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素であり；X、X'、およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれ；a'およびb'は同じか異なる $\geq 0$ の整数であり；c'は $\geq 2$ の整数； $a+b'+c'=4$ から約8までの偶数の整数；m'は5から約12までの整数；nは $2c'-n=d$ となるような整数；dは $\geq 1$ の整数である

ジエニル) ジルコニウム ジメチル、および [1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル] ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項6に記載の方法。

7. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで：

L'-HはH<sup>+</sup>、アンモニウムまたは、3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素および水素で；a、yは0から2までの整数；b、yは0から3までの整数；c、yは0から3までの整数； $a+y+b+y+c+y=4$ ；そしてm、xは9から18までの整数である

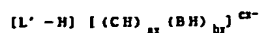
請求項1から請求項4までのいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレートおよびトリ(n-ブチル)アンモニウムトリデカハイドライド-7,8-カルバウンデカボレートから成る群から選択され、この場合第一化合物が好ましくはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルであり、かつ/またはL'-HがH<sup>+</sup>、より好ましくは7,8-ジカルバウンデカボラン

の中の一つによってあらわされる請求項1または請求項2に記載の方法。

4. 段階(a)の接触が約-100℃～約300℃までの範囲の温度で、好ましくは0～45,000psig(0～28471 kg/cm<sup>2</sup>)の圧力下で行われる先行請求項のいずれかに記載の方法。

5. 第二化合物が一般式



によってあらわされ

ここで：

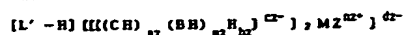
L'-HはH<sup>+</sup>、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素および水素で；a、xは0か1で；c、xは2か1であり； $a+x-c-x=2$ ；b、xは10から12までの整数である。

先行請求項のいずれかに記載の方法。

6. 前記第二化合物がビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレートおよびトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカまたは1-カルバドデカボレートから成る群から選択され、前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタ

(13)またはオクタデカボラン(22)であり、この場合任意に前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項7に記載の方法。

9. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで：

L'-HはH<sup>+</sup>、アンモニウムまたは3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、または3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、HおよびM<sub>2</sub>はそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属であり；a、zは0から2までの整数；b、zは0から2までの整数；c、zは2か3；m、zは9から11までの整数； $a+z+b+z+c+z=4$ ；n、zおよびd、zはそれぞれ2と2、または3と1である

請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

10. 前記第二化合物が8,8-ジメチルアニリニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)であり、かつ/または前記第一化合物が1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス(シクロペンタジエニル)

ル) ジルコン-3-ジメチルシラシクロブタン、および1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタン、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)、(ペンタチメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよび(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択され;または第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(Ⅲ)およびN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(Ⅲ)でこの場合好ましくは第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルである請求項9に記載の方法。

11. 2乃至約18の炭素原子を含む $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和化合物を、単独で、または1種類またはそれ以上のモノマーと組み合わせ、重合する方法であって、

(a) 約-100℃から約300℃までの範囲内の温度、約0から約45,000psig(0-28471 kg/cm<sup>2</sup>)の範囲内の圧力で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを、単独で、または1種類かそれ以上のモノマーと組み合わせる適切な担体、溶媒または

希釈剤中で、先行請求項のいずれかに記載の方法によって、あらかじめ製造した、或いはその場で製造した触媒と、重合の間接触させ、

(b) 段階(a)の接触を少くとも上記オレフィンの一部が重合するのに十分な時間継続し;

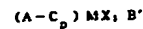
(c) ポリマー生成物を回収する

段階から成る重合方法。

12. 請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の方法により製造される触媒。

13. 請求項11の方法にしたがって製造されるポリオレフィン。

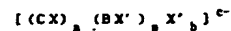
14. 次の一般式



によってあらわされ、

ここで: Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)および

ハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属で;  
(A-C<sub>p</sub>)は(C<sub>p</sub>)(C<sub>p</sub><sup>+</sup>)またはC<sub>p</sub>-A'-C<sub>p</sub><sup>+</sup>で、C<sub>p</sub>とC<sub>p</sub><sup>+</sup>は同じかまたは異なる置換-または未置換のシクロペンタジエニル基で; A'は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基であり; X<sub>1</sub>はハイドライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、B'は次の一般式



ここで:

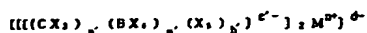
BおよびCはそれぞれ硼素および炭素;

X<sub>1</sub>、X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基で;

aおよびbは $\geq 0$ の整数で; cは $\geq 1$ の整数;

a+b+cは2から約8までの偶数の整数;

mは5から約22までの範囲の整数; および34



ここで:

B、CおよびMはそれぞれ硼素、炭素および遷移金属;

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され; A'およびb'は同じか異なる $\geq 0$ の整数; C'は $\geq 2$ の整数; a'+b'+c'は4から約8までの偶数の整数; m'は5から約12までの整数; nは2c'-n=dとなるような整数; dは $\geq 1$ の整数である;

のうちの一つの式によってあらわされる適合性非配位性アニオンである

化合物を含む物質組成物。

15. (A-C<sub>p</sub>)がビス(ペルアルキル置換-シクロペンタジエニル)で、Xがアルキル基で; B'が(ドデカハイドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート)で、Mがジルコニウムであり、ペルアルキル置換シクロペンタジエニル基の各アルキル基が独立にC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル

基で、アルキル群はC<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはペンタメチルまたはエチルテトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項14に記載の物質組成物。

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第011,471号の一部継続出願である。

# 発明の背景

本発明は、触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法、これら物質組成物を触媒として使用するプロセス、およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べるならば、本発明は、触媒組成物、この触媒組成物の製法、これら触媒組成物を用いてオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する方法、およびこれらの触媒組成物で製造される重合生成物に関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラナーナック触媒の使用は先行技術ではもちろんよく知られている。概してこれらの可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒を含む。これらの触媒の亜種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とアルミニウムアルキル助触媒とから成る亜種である。可溶性チーグラナーナック型オレフィン重合触媒のこの亜種における活性触媒種の実際の構造に関しては推測の域を出ないが、概して活性触媒種は、不安定な安定アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するイオンまたはその分解

ような活性触媒種を形成する配位化学を教示または示唆している一方、これらの論文のすべては、ルイス酸を含む助触媒を使用して活性イオン性触媒種を形成または安定化することを教示している。活性触媒種は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルイス酸-ルイス塩基反応によって形成され、中性の、見たところ不活性のアダクトと、イオン対-多分活性触媒種との間を平衡させる。この平衡の結果として、存在して活性カチオン触媒種を安定させているにちがいないアニオンに対して競争がある。もちろんこの平衡は可逆的であり、このような逆転は触媒を不活性化するであろう。その上、今までに考えられた触媒系は、系に塩基性不純物があると毒性作用にさらされる。さらに、可溶性チーグラナーナック触媒系に使用するためにこれまで考えられたルイス酸の全てと合わないまでも多くは連鎖移動剤であり、その結果、生成ポリマーの分子重および生成物分子重分布の効果的コントロールを阻止する。その上、これまで考えられた助触媒の全てと合わないまでも大部分は高度に自然発火性であり、その結果その使用はいくらか危険である。

上記の触媒系は、使用する第IV-B族金属がジルコニウムまたはハフニウムである場合は概して、特に活性ではない。しかしながら最近、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムおよびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物をアルモキサンと共に用いるとき、活性

産物であるという考え方が容認されているように見える。この理論はブレスロウ(Breslow)およびニューバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって最初に提唱され、J. Am. Chem. Soc., 1959, 81巻、81-86 ページおよびJ. Am. Chem. Soc., 1960, 82巻、1953-1957ページの彼等の論文に記されている。彼等の論文に記されているように、種々の研究は、その活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物であるか、または、チタニウム化合物すなわちビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジハリド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前駆体として用いられるときそれら(チタニウムアルキル錯化合物)から誘導される種類であることを示唆した。チタニウム化合物が用いられるときイオンが存在する一すべては平衡状態で一ことは、ディアチコヴスキー(Dyachkovskii)、VysoKomoI. Soyed., 1985, 7巻114-115 ページおよびディアチコヴスキー、シロヴァ(Shilova)およびシロフ(Shilov)、J. Polym. Sci., Part C, 1967, 2333-2339によっても示唆された。チタニウム化合物を用いる場合、活性触媒種がカチオン錯化合物であることは、その後アイシュ(Eisch)等(J. Am. Chem. Soc. 1985, 107巻, 7219-7221ページ)も示唆した。

先行論文は、活性触媒種がイオン対、特に金属成分がカチオンまたはその分解産物として存在しているイオン対であることを教示または示唆し、これらの文献はこの

チーグラナーナック触媒が形成されることが発見された。よく知られているように、これらの系はいくつかの明らかな長所をもっている。それらの長所としては、上記のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム触媒より若しくは高い触媒活性および従来のチーグラナーナック触媒による場合に比べてより狭い分子重分布をもったポリマーの製造である。しかしながらこれらの系は、塩基性不純物が存在するときには相変わらず毒性作用を受け、効率的に機能するためには、望ましくない程度過剰のアルモキサンを必要とする。その上ハフニウム含有系は、少なくともホモ重合のために用いる場合は、ジルコニウム含有系ほど活性ではない。このことはギアネッチ(Gianetti)、ニコレッタ(Nicoletti)およびマゾッチ(Mazzocchi)、J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1985, 23巻 2117-2133ページ、によって示唆された。彼等は、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度が、類似のビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれよりも5~10倍もおそい一方、生成したポリエチレンの分子重には、二触媒間でほとんど差がなかった、と主張した。

これまでに考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1)分子重および分子重分布をより良くコントロールでき、(2)活性化平衡にさらされず、(3)不都合な助触媒の使用を含まない、改良された配位系の必要性が明白であると考えられる。

## 発明の概要

本発明のイオン性触媒、およびこれと共に提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマー重合プロセスを用いれば、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の前述の、およびその他の欠点は避けられるか、または少くとも減少することが発見された。そこで本発明の目的は、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合に有用な改良されたイオン触媒系を提供することである。本発明の他の目的はこのような改良触媒の製法を提供することである。本発明のもう一つの目的はこのような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明の別の目的は、イオン平衡逆転を受けない改良された触媒を提供することである。本発明のまた別の目的は、生成物ポリマーの分子量および分子量分布をより良くコントロールすることのできる改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、使用時に発火の危険性がより少ない改良触媒を提供することである。本発明のさらにもう一つの目的は、比較的狭い分子量分布をもち、成る程の金属不純物を含まない、これら改良触媒を用いて製造される重合生成物を提供することである。本発明の上記のおよびその他の目的および利点は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがうと、前述のおよびその他の目的およ

しかしながらそのアニオンは、エチレンで置換されるほど十分には不安定でない。

## 発明の詳細な説明

前述のように、本発明は触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造される重合生成物に関するものである。その触媒は $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において特に有用である。改良触媒は、形式上配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することができる元素周期表第IV-B族金属のビス(シクロペンタジエニル)誘導体である最低一つの第一化合物と、プロトンを提供することができるカチオン並びに複数の配位原子を含む適合性の非配位アニオンであって、かさが大きく、不安定で、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の、 $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオンを安定し得るアニオンから成る最低一つの第二化合物とを結合することによってつくられる。

本明細書中の元素周期表に関するすべての参照はCRCプレス社(CRC Press, Inc.)が1984年に出版し、著作権をとった元素周期表を参照している。またそのような元素周期表の族(一つまたは複数)のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされている族(一つまたは複数)を参照している。

び長所は最低二つの成分を組み合わせることでつくられる触媒で、およびそれを用いることによって達成される。この成分の中第一は、ルイスーまたはブレンステッド酸と結合し、それによって第IV-B族金属カチオンを与える最低一つのリガンドを含む可溶性、ビス(シクロペンタジエニル)-置換-第IV-B族金属化合物であり、第二の化合物は、プロトンを与え上記第IV-B族金属化合物の上記リガンドと非可逆的に反応して遊離の中性副産物を遊離するカチオンと、複数の配位原子を含む適合性(Compatible)の非配位アニオンとから成る。この適合性非配位アニオンは安定で、かさ高で、かつ不安定である。可溶性第IV-B族金属化合物は、上記リガンドがそれから遊離するとき、正式には配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することができなければならない。第二の化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒として機能する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することができなければならないし、重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによる置換が可能にほど不安定でなければならない。たとえばボックマン(Bochmann)およびウィルソン(Vilson)は、ビス(シクロペンタジエニル)-チタニウムジメチルはテトラフルオロ硼酸と反応してビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルテトラフルオロ硼酸を形成する、と報告した(J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988, 1810-1811 ページ)。

本明細書に用いられている用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは上記カチオンにごく弱く配位し、中性ルイス塩基によって置換されるほど十分不安定のままであるアニオンを意味する。用語“適合性非配位性アニオン”は、本発明の触媒系において安定アニオンとしてはたらくときに、アニオン性置換基またはその断片を上記カチオンに移すことによって中性の四配位メタロセンおよび中性錯副産物を形成することのないアニオンを特に指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性までは分解しないアニオンである。

本発明の改良触媒の第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物、特にチタニウム-、ジルコニウム- およびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムのビス(シクロペンタジエニル)誘導体である。低して有用なチタニウム-、ジルコニウム- およびハフニウム化合物は、次の一般式によってあらわされる:

1.  $(A-C_p)_2 MX_2$
2.  $(A-C_p)_2 MX^+ X^-$
3.  $(A-C_p)_2 ML$
4.  $(C_p^+)(C_p^+R) MX_2$

ここでMはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属であり;  
 $(A-C_p)$ は $(C_p^+)(C_p^+)$ または $C_p^+ - A^+ - C_p^+$ で、 $C_p$  および  $C_p^+$  は同じかまたは異なる置換-または

未置換シクロペンタジエニル基で、ここでA'は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基(bridging group)でありしはオレフィン、ジオレフィンまたはアリイン(aryne)リガンドである；X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はハイドライド基、1〜約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換され1〜約20の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であって有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基の各々が独立的に1〜約20個の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され；X' <sub>1</sub> および X' <sub>2</sub> は金属原子に結合して金属サイクル(metallacycle)を形成し、そこでは金属、X' <sub>1</sub> および X' <sub>2</sub> は約3〜約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成する；Rは、これもまた金属原子に結合しているシクロペンタジエニル基の一つに1〜約20の炭素原子を有する置換基、より好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロペンタジエニル基の各炭素原子は独立的に、置換されていないかもしくは、ヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換メタロイド基、ハロゲン基等から成る群から選択される同一のまたは異なる基である。シクロペンタジエニル基の最低1個の水素原子が置換されるのに適当なヒドロカルビルおよ

び置換ヒドロカルビル基は1〜約20の炭素原子を含み、直鎖一および分枝アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様にそしてX<sub>1</sub> および/またはX<sub>2</sub> がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基である場合、その各々は独立的に1〜約20の炭素原子を含み、直鎖一または分枝アルキル基、環状ヒドロカルビル基、アルキル置換環状ヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換芳香族基である。適した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基があり、ここでヒドロカルビル基の各々は1〜約20の炭素原子を含む。適した有機メタロイド基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等がある。

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない例は、ジヒドロカルビル置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペ

ンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(n-トリル)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(p-トリル)等；(モノヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(i-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(i-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペ

ンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(i-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(i-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物等；(ポリヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシク

ロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(テトラメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(ペルメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(インデニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウム ジメチル、(ジメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(トリメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(テトラメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(ペルメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(インデニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウム二水素化合物

クロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物等；遷移置換-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) (トリフェニルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) [トリス(ジメチルシリル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) [ビス(メチル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) (トリメチルシリル) (ベンジル) 等；(架橋-シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばメチレン-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、エチレン-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、ジメチルシリル-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチルメチレン-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、エチレン-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、ジメチルシリル-ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物等；ジルコナサイクル、た

等；(金属ヒドロカルビル-置換シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル錫シクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチル錫シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル鉛シクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(トリメチル錫シクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチル錫シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物、(トリメチル鉛シクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化合物等；(ハロゲン置換-シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリフルオロメチルシ

たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコナ シクロブタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコナ シクロペンタン、ビス(シクロペンタンジエニル) ジルコナインダン等；オレフィン、ジオレフィンおよびアリイン(aryne) リガンド置換ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル) (1,3-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル) (2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (ベンジン) ジルコニウム等；(ヒドロカルビル) (ハイドライド) ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (フェニル) (ハイドライド)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (メチル) (ハイドライド) 等；およびシクロペンタジエニル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン) ジルコニウム水素化合物、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン) ジルコニウム フェニル等である。

例証的ビス(シクロペンタジエニル) ハフニウムおよびビス(シクロペンタジエニル) チタニウム化合物の同様なリストを作ることにはできたが、そのリストは、ビス



(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物に関して示したリストとはほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないと思われる。しかし熟練せる当業者は、上記のいくつかのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物に相当するビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物およびビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物は知られていないことに気がついている。したがってこれらの化合物のリストは少なくなるであろう。本発明の触媒組成物に有用なその他のビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物およびその他のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物、並びにその他のビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物は熟練せる当業者には勿論明らかである。

本発明の触媒の製造において第二の成分として有用な化合物は、プロトンを提供することのできるブレンステッド酸であるカチオンと、複数の酸素原子を含む、比較的大きく、二成分を組む合わせたとき生成する活性触媒種を安定させることができる適合性アニオンとから成り、上記アニオンは、オレフィン-、ジオレフィン- およびアセチレン性不飽和基質或いはその他の中性ルイス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるほど十分に不安定である。概して、本発明の触媒の製造において有用な第二の化合物は、次の一般式の一つによってあらわされるいかなる化合物であってもよい：

ル基、または1個以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20箇までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム基、3箇までの酸素原子が、1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1個以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフォニウム基等のいずれかである；B、C、M、Hはそれぞれ、酸素、炭素、遷移金属および水素である； $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ はハイドライド基、ハリド基、1～約20箇の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換され、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機メタロイドの有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20箇の炭素原子を含む、金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基である； $a'$  および  $b'$  は $\geq 0$ の同じか異なる整数である； $c'$  は $\geq 2$ の整数； $a' + b' + c'$  は4から約8までの偶数の整数である； $m'$  は5から約12までの整数； $n$  は  $2c' - n = d$  となるような整数で、 $d$  は $\geq 1$ の整数である。

本発明の触媒組成物の第二の成分として用いられる第二化合物の例証的な、だが非制限的な例は、アンモニウム塩、たとえばアンモニウム1-カルバドデカボレート(carbadodecaborate) (以下に列挙するアンモニウムカ

##### 5. $[L'-H][(CX)_a(BX')_b(X_3)_c]^{c-}; M^{m+}]^{c-}$

ここで、 $L' - H$  は  $H^+$ 、アンモニウムまたは、3箇までの酸素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または1箇以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20箇までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウムカチオン、ホスフォニウム基、3箇までの酸素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1箇以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフォニウム基等のいずれかである；BおよびCはそれぞれ酸素および炭素である；X、 $X'$  および  $X''$  は、ハイドライド基、ハリド基、1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1箇以上の酸素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20箇の炭素原子を含む金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基等である；a および b は $\geq 0$ の整数である；C は $\geq 1$ の整数である； $a + b + c$  は2から約8までの偶数の整数である；m は5から約22までの整数である。

##### 6. $[L'-H][(CX)_a(BX')_b(X_3)_c]^{c-}; M^{m+}]^{c-}$

ここで、 $L' - H$  は  $H^+$ 、アンモニウムまたは3箇までの酸素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビ

チオンのための例証的だが非制限的の対向イオンとして1-カルバドデカボレートを用いる)；モノヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばメチルアルモニウム1-カルバドデカボレート、エチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、プロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、イソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、アニリニウム1-カルバドデカボレート、(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；ジヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばジメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジイソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、ジフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；トリヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばトリメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジメチルアニリニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジエチルアニリニウム1-カルバドデカボレート等である。

式5に相当する第二化合物の例証的だが制限的でない例は【以下に列挙するアニオンの例証的だが制限的でない対向イオンとしてトリ(n-ブチル)アンモニウムを用いる】、アニオンの塩、たとえばビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ノナボレート、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】デカボレート、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ウンデカボレート、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ドデカボレート、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】デカクロロデカボレート、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ドデカクロロドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムジブプロモ-1-カルバドデカボレート等；ボランおよびカルボラン錯化合物およびボランおよびカルボランアニオンの塩、たとえばデカボラン(14)、1,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-1,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム8-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ

(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル1,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,8-ジブプロモ-7-カルバウンデカボレート等；ボランおよびカルボランおよびボランおよびカルボランの塩、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,8-ジカルバノナボラン(13)、8,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン等。

式6にしたがう第二の化合物の例証的だが非制限的な例は【以下に列挙するアニオンの例証的だが非制限的な対合イオンとしてトリ(n-ブチル)アンモニウムを用いて】、金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイ

ドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルテート(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(鉄酸塩)(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)キュープレート(銅酸塩)(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金酸塩)(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリブプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート)コバルテート(Ⅲ)、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(Ⅲ)、トリス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバ

ウンデカボレート)クロメート(Ⅲ)、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(Ⅳ)、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)、ビス【トリ(n-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(Ⅳ)等である。代々のホスフォニウム化合物の同様なりストも例証的第二化合物として記すことができるが、簡単にするために、上記アンモニウム-および置換アンモニウム塩に相当するホスフォニウム-および置換ホスフォニウム塩を本発明の第二化合物として用いることができることだけをつけ加えておく。

既して、そして上に確認された大部分の第一化合物は上に確認された大部分の第二化合物と結合して活性オレフィン重合触媒を生成することができるが、逆説重合法にとっては最初に形成された金属カチオンか、またはその分解産物かのどちらかが比較的安定なオレフィン重合触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。第二化合物の酸性度が、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きい(第一化合物に比較して)ことも重要である。反対に、金属錯化合物の塩基性も、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きくなければならない。或る種のメタロセン化合

物一例証的だが制限的でない例としてビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウム ジメチルを用いる一は、最も強いプレンステッド酸以外のすべての反応に抵抗する。したがってここに記載の触媒を形成するための第一成分としては通していない。概して、水性溶液によって加水分解され得るビス（シクロペンタジエニル）金属化合物は、ここに記載の触媒を形成する第一成分として通していると考えられる。

本発明の活性触媒を形成するための所望のカチオンと安定化イオンとの組み合わせに関して注意しなければならないことは、活性触媒を作るために組み合わせる二つの成分は、アニオンがモノマーまたはその他の中性リュイス塩基によって確実に置換されるように選ばなければならない、ということである。これは、シクロペンタジエニル炭素原子上の置換、並びにアニオンそのものへ置換に起因する立体障害によって行われる。ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル金属化合物および／またはかさ高の第二成分の使用は概ね所望の組み合わせを阻止しない、そして実際に、概してより不安定なアニオンを与える。それからさらに、ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物（第一成分）は、未置換シクロペンタジエニル基を含む金属化合物に比べてより広い範囲の第二化合物と共に効果的に用いられる。実際、ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基を含む第一の化合物は、概して、より大きい

アニオンとより小さいアニオン両方を含む第二成分と組み合わせる時に有効である。しかしながらシクロペンタジエニル基上の置換基の量および大きさが減るにつれて、より有効な触媒がより大きいアニオンを含む第二化合物で得られる。たとえば、上記の式6に包含されるもの、および式5でより大きい $m$ 値をもつもの。これらの場合、式5に包含される第二化合物を用いるとき  $a + b + c = 2$  であるのがより好ましい。 $a + b + c = 4$  またはそれ以上の偶数の整数である第二化合物は、その後、生成金属カチオンと反応してその化合物を触媒的に不活性にする酸性  $B-H-B$  部分を有する。

概してその触媒は二つの成分を適当な溶媒中で約-100℃で〜約300℃の温度範囲で結合させることによってつくられる。その触媒を用いて、2個から約18個の炭素原子をもつ $\alpha$ -オレフィンおよびアセチレン的不飽和モノマーおよび4〜約18個の炭素原子を含むジオレフィンをそれだけでまたは組み合わせで重合できる。 $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和のモノマーをその他の不飽和モノマーと組み合わせで重合するためにもその触媒は用いられる。概して重合はこの種のモノマーの重合のための先行技術において公知の条件で行われる。触媒系は、もしその成分が直接重合プロセスに加えられ、適当な溶媒または希釈剤が上記重合プロセスに用いられるならば、そのままの場所（in situ）で形成されることは当然である。しかしながら触媒を重

合段階に加える前に、別の段階でその触媒を形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類を含まないが、触媒成分は水分および酸素の両方に敏感であり、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境でとり扱ったり移したりすべきである。

上記のように本発明の改良触媒は、概して通した溶媒または希釈剤中でつくられる。通した溶媒または希釈剤としては、オレフィンの重合において溶媒として有用な、先行技術で公知のいかなる溶媒でもよい。そこで、通した溶媒は、必ずしも制限的ではないが、直鎖および分岐鎖の炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等；環式一および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等、および芳香族一およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等である。通した溶媒としては、従来のチーグラー-ナック重合触媒が用いられるとき重合溶媒としてこれまでは有用でなかった塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼン、ジクロロメタンおよび塩化プロピルも含まれる。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒の製造に用いられる二化合物が通した溶媒または希釈剤中で結合するとき、第二化合物のカチオン（プロトン）の全部または一部が金属含有（第一）成分上の置換基の一つと結合すると考えられる。第一の

成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合、中性の化合物が遊離し、それは溶液中に残るか、ガスとして放出される。この点に関して、第二化合物のカチオンがプロトンで、金属含有（第一）化合物の $X_1$ が $X_2$ が水素化物（hydride）である場合は、水素ガスが遊離することに注目しなければならない。同様に、第二化合物のカチオンがプロトンで、 $X_1$ が $X_2$ がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2、3または4のそれに相当する式を有する場合には、金属含有（第一）成分上の置換基の一つはプロトン化されるが、概して置換基は金属から遊離しない。金属含有（第一）成分：第二成分カチオンの比が約1：1またはそれ以上になるのが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基（conjugate base）は、もしそのような部分が残っているならば、溶液中に残っている中性化合物または形成された金属カチオンとの錯化合物である、ただしカチオンは概して、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱い、または存在しないように、選択される。こうして、この共役塩基の立体的かさが増えるにつれて、それは活性触媒を妨害することなく簡単に溶液中に残る。たとえば、第二化合物のカチオンがアンモニウムイオンであるならば、このイオンは水素原子を遊離し、それはその後水素原子がカチオンであった場合のように反応してガス状水素、メタン等を形成し、カチオンの共役塩基はアンモニアとなる。同じようにして、第二化合物のカ

チオンが、本発明において必要であるように最低1箇の水素原子を含むヒドロカルビル置換アンモニウムイオンであった場合、その水素原子は、水素がカチオンである場合と同じように反応し、カチオンの共役塩基はアミンとなるだろう。さらに、第二化合物のカチオンが本発明に必要であるように最低1箇のプロトンを含むヒドロカルビル置換ホスフェニウムイオンである場合、カチオンの共役塩基はホスホンとなる。

特定の理論によってしばられたくないが、金属含有(第一)成分が第二成分と反応したとき、触媒製造に用いられる第二成分にはじめから含まれていた非配位性アニオンは、形式的には配位数3、s + 4価を有する金属カチオンかまたはその分解生成物と結合し、安定させる、と考えられる。そのカチオンおよびアニオンは、触媒が1つ以上のオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーとそれだけで、または1つ以上の他のモノマーと一緒に接触するときまで、このように結合したままである。上に記載のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって速かに置換され、重合を容易にするように、十分不安定でなければならない。

上に記載のように、上に列挙した大部分の第一化合物は上に列挙した大部分の第二化合物と結合して活性触媒、特に活性な重合触媒を生成する。しかしながら実際の活

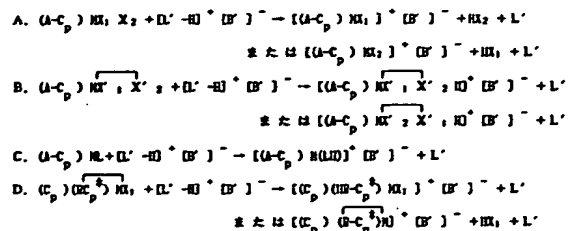
性触媒種は、それを分離し、その後固定するためには必ずしも十分安定ではない。その上、そして最初の金属カチオンの多くが比較的安定である一方、最初に形成された金属カチオンは分解して、活性重合触媒種かまたは触媒的に不活性な種類を与えることが明らかになった。しかし大部分の分解産物は触媒的に活性である。発明者は特定の理論によってしばられることを望んでいないが、活性分解産物を含む、まだ分離されていない活性触媒種は、分離され完全に特徴づけられた活性触媒種と同じ種類のものであるが、少なくとも、触媒として機能するために必要な構造、たとえば反応性金属-炭素結合を保持する、と考えられる。

特定の理論によって、しばられたくないが上述したように、シクロペンタジエニル基上の置換の程度および性質が、特に活性なオレフィン重合触媒を形成するために必要な安定化アニオンの大きさを定めるといことも考えられている。この点に関して、メタロセンカチオン中のシクロペンタジエニル基上の置換基の数が5から0に減るにつれて、与えられるアニオンはだんだん不安定になる。こうして、メタロセンカチオンのシクロペンタジエニル基上の置換基の数が5から0へ減るにつれて、より大きいまたは反応性のより小さいアニオンを用いて、確実に不安定にし、特に活性な触媒種を形成せしめなければならない。

前述のことに従えば、安定な、分離可能、特徴づけ可

能のオレフィン重合触媒は、ビス(ベルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)または7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と一緒にし、反応させることによって作られる。安定な、分離可能なオレフィン重合触媒は、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と結合させることによって作られる。これらの場合の各々において、安定な重合触媒は、反応体を約-100℃〜約300℃の範囲内の温度で通した溶媒または稀釈剤に加えることによってつくられた。発明者が入手し得るあれやこれやの情報に基づく、分離可能の、特徴づけ可能な重合触媒は、ビス(ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)金属化合物を上列挙した一つ以上の第二化合物と結合させることによって得られることが明らかであるようにみえる。また、活性だが分離不能の重合触媒は、各シクロペンタジエニル基上に5箇より少ないヒドロカルビル置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物を、プロトン供与性のカチオンと、メタロセンカチオンを安定させることができ、重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるほど十分不安定なアニオンを含む本発明の範囲内の適切な第二化合物、特により大きいアニオンをもつ第二化合物と反応させるときにも得られる。

生ずる化学反応を、以下に記載される一般式を参照して示す:



上記の反応式において、文字A〜Dは、有用なメタロセン化合物のための一般式と組み合わせて示される数字1〜4にそれぞれ相当する。B'は上の式5および6に既略示される一般式に一致する適合性イオンをあらわす。4つの群のメタロセンの各々の、H, M-ジメチルーアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)との反応を、溶液<sup>1</sup>H NMRまたは<sup>13</sup>C NMRスペクトロスコピーによって試験した。どの場合にも、上に既略示したものと一致する生成物が認められた。

概して、本発明の方法によって形成される安定な分離可能な触媒は溶媒から分離され、その後の使用のために保存されてもよい。しかしながら、分離されない触媒は、最後にオレフィン重合に用いられるまで、既ぬ溶媒として保存される。或いは、本発明の方法によってつくられる触媒はいずれもその後の使用のために溶媒として保持されるか、製造後直接、重合触媒として使用される。そ

の上、そして上記のように、触媒は、個々の成分を重合容器に通すことによってそのままの場所で作られてもよい。その容器中で諸成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

概して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のチーグラ-ナック触媒について先行技術で知られる条件で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで、またはその他のオレフィンおよび/またはその他の不飽和モノマーと組み合わせで重合させる。本発明の重合プロセスでは、分子量は、触媒濃度、重合温度、および重合圧力の関数であるようにみえる。概して、本発明の触媒で製造されるポリマーは、水素またはその他の連鎖停止剤のない空気中で製造されるときは、末端不飽和を含む。

本発明の触媒で製造されるポリマー生成物には、アルミニウム、マグネシウム塩化物等のチーグラ-ナック型触媒で製造されるポリマーに概ね認められるいくつかの痕跡金属は、もちろんない。本発明の触媒で製造されたポリマー生成物は、アルミニウムアルキルのような金属アルキルを含むより一般的なチーグラ-ナック触媒で製造したポリマーよりも広範囲に適用されるはずである。

#### 発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、重合触媒は第IV-B族金属の一つのビス(シクロペンタジエニル)化合物、

ここで:

B、C、H、M2はそれぞれ硼素、炭素、水素および遷移金属; a xは0から2までの整数; b xは0から2までの整数; c xは2または3; m xは9から11までの整数; a x + b x + c x = 4; n xおよびd xはそれぞれ2と2、または3と1である。

アンモニウムカチオンの三置換基の各々は、同じまたは異なる低級アルキルまたはアリール基である。低級アルキルとは、1個から4個までの炭素原子を含むアルキル基を意味する。式7によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルがトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレートと結合して、最も好ましい触媒を生成する。式8であらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルが7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と、結合して、最も好ましい触媒を生成する。式9によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムまたはハフニウムジメチルがN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)と結合して最も好ましい触媒を生成する。本発明の好ましい実施例では触媒を作るのに用いる二成分が約0℃〜約100℃の温度範囲で結合する。

もっとも好ましくは、二つが独立的に置換された、または置換されないシクロペンタジエニル基および二つの低級アルキル置換基または二つの水素化物を含むビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、またはビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物を、以下に記述のもの一つと結合させることによって得られる:

(1) 次の一般式を満足するボランまたはカルボランの三置換アンモニウム塩:

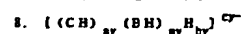


ここで:

B、CおよびHはそれぞれ硼素、炭素、水素;

a xは0か1; c xは1か2; a x + c x = 2; b xは10から12までの整数。

(2) 次の一般式を満足するボランまたはカルボランアニオンの三置換アンモニウム塩、または中性ボランまたはカルボラン化合物。

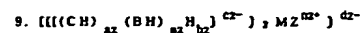


ここで:

B、C、Hはそれぞれ硼素、炭素および水素;

a yは0から2までの整数; b yは0から3までの整数; c yは0から3までの整数; a y + b y + c y = 4; m yは9から18までの整数。

(3) 次の一般式を満足する金属ボランまたは金属カルボランアニオンの二置換アンモニウム塩。



それら成分は、好ましくは芳香族炭化水素溶媒中で、最も好ましくはトルエン中で結合する。約10秒から約60分までの範囲の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を作るには十分である。

本発明の好ましい、そして最も好ましい実施例においては、形成直後の触媒を用いて1種類またはそれ以上の低級α-オレフィン、特にエチレンおよびプロピレン、最も好ましくはエチレンを約0℃から約100℃までの温度範囲で、約15psig(1.05 kg/cm<sup>2</sup>)〜約500psig(35 kg/cm<sup>2</sup>)の範囲内の圧力で重合する。モノマーは公称保持時間、約1〜約60分の間重合条件下に保持され、触媒は、溶媒または希釈剤1リットルあたり約10<sup>-5</sup>〜約10<sup>-1</sup>モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好ましい、および最も好ましい実施態様を広く説明したが、同じことは次の実施例を参照することによってさらに明らかになる。しかし、実施例は説明の目的のためにのみ示されるのであって、発明を制限するものでないことは当然である。活性触媒を分離し、確認する実施例では、分析は固体状態の<sup>13</sup>C NMRスペクトロスコーピーおよび溶液<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコーピーによって行った。

#### 実施例 1

この実施例において、活性オレフィン重合触媒は、1.0 gのビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを50mlトルエン中で結合させ、

それから0.82gトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)を加えることによって作られ、分離された。混合物を室温で80分間攪拌し、溶液を最初の容量の半分になるまで蒸発させ、ペンタンを、曇り点まで加えた。一晩-20℃で冷却した後、黄色固体を濾取し、ペンタンで洗い、乾燥した。活性触媒の収量は0.75gであった。この生成物の一部を分析し、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムとして確認された。

#### 実施例 2

この実施例では、1.2gのビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを100mlペンタンに溶かし、それから、0.38gの7,8-ジカルバウンデカボラン(13)を含むトルエン溶液5mlを滴下して加えることによって、活性オレフィン重合触媒を作った。溶液から明黄色の固体が沈殿した。30分後、固体を濾取し、ペンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は0.95gであった。生成物の一部を分析し、実施例1で生成した同じ活性触媒であるビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムとして確認された。

#### 実施例 3

この実施例では、0.425gのビス(エチレテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを

反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は74.8gであった。

#### 実施例 6

この実施例では、再び、実施例2で生成した触媒の一部でエチレンを重合した、すなわち触媒15mgを100mlクロロベンゼンに溶かし、それを窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと流し込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを150psig(10.5kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧し、40℃で攪拌した。20分後、反応器から排出し、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は3.3gであった。

#### 実施例 7

この実施例では、80mgビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび35mg1,2-ジカルバウンデカボラン(13)を20mlジクロロメタンに溶解することによってその場所で生成した活性触媒でエチレンを重合した。それから大気条件下でエチレンを溶液中に1分間ぶくぶくと通し、そのスラリーをその後過剰のエタノールに注入した。生成したポリエチレンを濾取し、水とアセトンで洗い、乾燥した。ポリエチレン収量は1.8gだった。

#### 実施例 8

この実施例では、トルエン(5ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル(45mg)をオクタデカボラン(22)(20mg)と反応させる

60mlのペンタンに溶解し、0.125gの7,8-ジカルバウンデカボラン(13)を含むトルエン溶液5mlを滴下して加えることによって活性オレフィン重合触媒が作られた。溶液から明黄色固体が沈殿した。15分後、固体を濾取し、ペンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は0.502gだった。生成物の一部を分析し、ビス(エチレテトラメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムと確認した。

#### 実施例 4

この実施例では、実施例2で生成した触媒の一部を用いてエチレンを重合した、すなわち、この触媒50mgを100mlトルエンに溶かし、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと流し込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。そのオートクレーブを300psig(21kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧し、60℃で攪拌した。30分後、反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は22.95gであった。

#### 実施例 5

この実施例では、実施例3で生成した触媒でエチレンを重合した、すなわちこの触媒50mgを100mlトルエンに溶解し、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと吹き込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを400psig(28kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧し、40℃で攪拌した。1時間後、

ことによって活性触媒を作った。かなり多量のガス放出があった。エチレンをその溶液に1分間通すと、溶液は熱くなった。パイアルを開け、アセトンを加えるとポリマーが沈殿し、それを濾取してアセトンで洗い、乾燥した。分離されたポリマーの収量は0.32gであった。

#### 実施例 9

この実施例では、serus-capped丸底フラスコ中で、トルエン(50ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル(40mg)をトリ(n-ブチル)アンモニウムトリデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート(30mg)と反応させることによって活性触媒を製造した。その溶液は無色から橙黄色になった。エチレンを1分間その溶液に通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが溶液から沈殿した。

#### 実施例 10

この実施例では、ヘキサジウテリオベンゼン1ml中で50mgビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルと40mgトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレートを結合させ、その溶液をNMRチューブに入れるという方法で、活性触媒がNMRチューブ中で製造された。その後、<sup>1</sup>H NMRスペクトロスコピーによって原材料の消失が認められた、そして原料が消失したとき、エチレンをNMRチューブに注入した。固体ポリマーが溶液から沈殿した。

#### 実施例 11

この実施例でも、ヘキサジウテリオベンゼン 1 ml 中に 100mg ビス〔1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル〕ジルコニウム ジメチルおよび 60mg トリ(n-ブチル)アンモニウム 1-カルバドデカボレート を溶かし、それからその溶液を NMR チューブに入れるという方法で、活性触媒が NMR チューブ中で製造された。

<sup>1</sup>H NMR スペクトラムで原料の消失が認められた。原料のジルコニウム化合物が全部消失したとき、エチレンをチューブに注入し、固体ポリマーが溶液から沈殿した。

#### 実施例 12

この実施例でも、ヘキサジウテリオベンゼン 1 ml 中に 100mg (ペンタメチルシクロペンタジエニル)〔1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル〕ジルコニウム ジメチルおよび 70mg トリ(n-ブチル)アンモニウム 1-カルバドデカボレートを溶かし、それからその溶液を NMR チューブ中に入れることによって、活性触媒を NMR チューブ中に形成した。<sup>1</sup>H NMR スペクトラムによって原料の消失を追跡し、原料ジルコニウム化合物の全部が消失したときエチレンをチューブに注入した。その後固体のエチレンポリマーが溶液から沈殿した。

#### 実施例 13

この実施例では、serum-capped バイアル中で、トルエン 7 ml 中で 80mg ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよび 50mg ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレートを懸濁させるこ

チレンの収量は 0.41 g であった。

#### 実施例 16

この実施例では、serum-capped バイアルに入れたトルエン(10ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(40mg)を N,N'-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(Ⅲ)と反応させることによって活性触媒を製造した。エチレンを溶液を通すと、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで稀釈した。それから濾過し、乾燥した。分離したポリマーの収量は 0.33 g であった。

#### 実施例 17

この実施例では、serum-capped 丸底フラスコに入れたトルエン(30ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(40mg)をトリ(n-ブチル)アンモニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(Ⅳ)(45mg)と反応させることによって活性触媒を作った。エチレンを 1 分間溶液を通した。ポリマーが溶液から沈殿するにつれて溶液は熱くなった。フラスコを開けて内容物をアセトンで稀釈した。固体ポリマーを採取し、アセトンで洗い、乾燥した。分離ポリマーの収量は 0.48 g であった。

#### 実施例 18

この実施例では、ゴム隔膜をかぶせた 250ml 丸底フラスコ中の 100ml トルエンに、100mg ビス(メチルシクロ

トによって活性触媒を製造した。混合すると、懸濁液は無色から黄緑色に変わった。エチレンを 30 秒間溶液を通すと、溶液が温くなるにつれて白色ポリマーが生成した。バイアルをあげ、ポリマーをエタノールで沈殿させた。ポリエチレンの収量は 0.13 g であった。

#### 実施例 14

この実施例では serum-capped バイアルに入れたトルエン(5 ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(45mg)をトリ(n-ブチル)アンモニウム ウンデカハイドライド-1-カルバウンデカボレート(30mg)と反応させることによって活性触媒が製造された。溶液は無色から黄色に変わった。エチレンを 30 秒間溶液を通すと、溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。

#### 実施例 15

この実施例では、serum-capped バイアル中でトルエン 5 ml に 80mg ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよび 90mg N,N'-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を懸濁させることによって、活性触媒を作った。黄色溶液はガス放出と共に橙紫色に変わった。エチレンを 30 秒間溶液を通すと、溶液はかなりの熱を放出して深紫色になり、粘稠になった。バイアルを開け、固体をエタノールで沈殿させた。これを 10% 苛性ソーダ水溶液、エタノール、アセトンおよびヘキサンで洗った。ポリエ

ペンタジエニル)ジルコニウム ジハイドライドおよび 180mg N,N'-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを 10 分間、溶液を通した。フラスコを開け、内容物をヘキサンに注入し、濾過し、乾燥した。ポリマー収量は 2.98 g であった。

#### 実施例 19

この実施例では、ゴム隔膜でキャップをした 100ml 丸底フラスコ中のトルエン 50ml に 105mg ビス〔1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロペンタジエニル〕ジルコニウム ジメチルおよび 90mg N,N'-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを 10 分間溶液を通した。フラスコを開け、内容物をエタノール中に注ぎ、蒸発させた。ポリマーの収量は 2.7 g であった。

#### 実施例 20

この実施例ではゴム隔膜でキャップした 100ml 丸底フラスコに入れたトルエン 50ml 中で、50mg ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよび 90mg N,N'-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を攪拌することによって活性触媒をつくった。エチレンをその溶液を通すと、1 分間は明らかな反応は認められなかったが、その後、顕著な

混濁を見ることができた。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈し、蒸発させた。ポリマーの収量は1.9gであった。

#### 実施例 21

この実施例では、隔膜でキャップした(septum-capped)丸底フラスコに入れたトルエン50ml中で69mgビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム ジメチルを90mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、30秒後に顕著な混濁があらわれ、溶液は熱くなった。10分後、溶液をアセトンに注入し、ポリマーを分別し、乾燥した。線状ポリエチレンの収量は2.2gであった。

#### 実施例 22

この実施例ではserus-cappedバイアルに入れたトルエン5mlビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ハフニウム ジメチルを45mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、ポリマーが生成し、混合物は熱くなった。1分後、バイアルを開け、内容物をアセトンでうすめて、分別した。線状ポリエチレンの収量は0.35gであった。

#### 実施例 23

この実施例では、トルエン稀釈剤中でエチレンと1-ブテン(200ml)を120psig(7.18kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを50℃で20分間操作し、その後冷やし、排出させた。内容物を空気が流下で乾燥した。分離ポリマーの収量は75.1gであった。ポリマーの融点は109℃で、赤外スペクトロスコープによる分析は、炭素原子100個につき約29のエチル分枝があることがわかった。

#### 実施例 25

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れた25mlトルエン中で66mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-3-ジメチル-シラシクロブタンおよび88mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。溶液は、エチレンを通すと黒ずんだ。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを分別し、エタノールおよびアセトンで洗い、乾かした。分離ポリエチレンの収量は0.09gであった。

#### 実施例 26

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で、61mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-3-ジメチルシラシクロブタンおよび87mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、溶液は徐々に温かくなってポリマーが沈殿した。10分後、バイアルを

を開け、内容物をエタノールで稀釈した。沈殿を分別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.41gであった。

#### 実施例 24

この実施例では、70mgビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム ジメチルおよび45mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を含む触媒-トルエン溶液50mlを、あらかじめ窒素を流し込んだ、400ml乾燥、無酸素トルエンを含む1リットル-ステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で加えるという方法で、エチレンと1-ブテンをトルエン稀釈液中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーブに加えた、それをさらに120psig(7.18kg/cm<sup>2</sup>)エチレンで加圧した。オートクレーブを50℃で30分間操作し、それから冷やし、(ガスを)排出させた。内容物を空気が流下で乾燥した。分離したポリマーの重量は44.7gであった。ポリマーの融点は117℃で、赤外スペクトロスコープによる分析の結果、1000炭素原子あたり、約17のエチル分枝があることがわかった。

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で82mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタンおよび88mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通すと、ポリマーが沈殿し、溶液は熱くなった。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールでうすめた。ポリマーを分別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.54gであった。

#### 実施例 27

この実施例では、serus-cappedびんに入れたトルエン50ml中で87mgビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)および88mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、溶液は徐々に温かくなった。15分後、びんを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを分別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリマーの収量は1.87gであった。

#### 実施例 28

この実施例では、serus-cappedびんに入れたトルエン50ml中で87mgビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)および88mg N,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、溶液は徐々に温かくなった。15分後、びんを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを分別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリマーの収量は1.87gであった。



実施例 29

この実施例では、serum-cappedびんに入れた50mlトルエン中で40mgビス（シクロペンタジエンル）ハフニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）を43mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通した、溶液は30秒以内に凝濁した。20分後びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。固体ポリマーを識別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.43gであった。

実施例 30

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で55mg（ペンタメチルシクロペンタジエンル）（テトラメチル-エタ<sup>1</sup>-メチレン-エタ<sup>5</sup>-シクロペンタジエンル）ジルコニウムフェニルおよび45mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通すと、ほとんど同時にポリマーが生成し、多量の熱が放出された。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。沈殿物を識別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレン収量は0.55gであった。

実施例 31

この実施例では、serum-cappedびんに入れたトルエン

50ml中で80mg（ペンタメチルシクロペンタジエンル）（テトラメチルシクロペンタジエンルメチレン）ハフニウムペンジルおよび60mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを10分間その溶液を通した。溶液が温かくなるにつれてポリマーが沈殿した。びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。固体ポリマーを識別し、アセトンで洗い、乾かした。分離したポリエチレンの収量は0.92gであった。

実施例 32

この実施例では、10mlトルエン中で0.42gビス（トリメチルシリルシクロペンタジエンル）ハフニウムジメチルを0.08g N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）と反応させることによってエチレンを重合した。この溶液の一部（0.4ml）をイソパール（Isopar）の3000パール（3059kg v/cd）の圧力下で、エチレンで1500パール（1530kg v/cd）に加圧されたオートクレーブに注入し、160℃に加熱した。5秒後、オートクレーブから内容物を出した。重量平均分子量144,000、分子量分布2.9をもつ線状ポリエチレン（2.1g）が分離された。

本発明を、その特別の実施態様を参照して記述し、説明したが、熟練せる当業者は、ここに必ずしも説明されていない変更にも同じことが有効であることを理解でき

る。この理由から、本発明の真の範囲を定める目的のためには、添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

## 手 続 補 正 書

昭和63年12月7日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US88/00222

## 2 発明の名称

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

## 4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号  
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371

氏 名 (7101) 弁理士 山 崎 行 造

同 所

氏 名 (8821) 弁理士 生 田 哲 郎

同 所

氏 名 (7603) 弁理士 木 村 博

同 所

氏 名 (9444) 弁理士 竹 中 俊 子

## 5 補正命令の日付

昭和 年 月 日

## 6 補正の対象

タイプ印書により添付した明細書及び請求の範囲の翻訳文。

## 7 補正の内容

別紙のとおり

## 國際調查報告

International Application No. PCT/US 88/0222

## 國際調查報告

US 660222  
SA 20798

**I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** in accordance with the International Patent Classification (IPC) or in both the International Patent Classification and IPC

IPC<sup>4</sup>: C 08 F 4/64; C 08 F 4/76; C 08 F 10/00; C 07 F 17/00

**II. FIELDS SEARCHED**

Classification Scheme: Minimum Documentation Scheme<sup>1</sup>

IPC<sup>4</sup>: C 08 F; C 07 F

Documentation Scheme used: Minimum Documentation

**III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>2</sup>**

Category: 1. Cited in Document, 2. With reference, 3. Other documents, 4. Documents to which no reference is made

Category	Document	Relevance
A	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986, M. Bochmann et al.: "Synthesis and insertion reactions of cationic alkylbis(cyclopentadienyl)titanium complexes", pages 1610-1611 see the whole abstract cited in the application	1
A	EP, A, 0200351 (MITSUBI PETROCHEM) 5 November 1986 see the whole document cited in the application	1
A	US, A, 3231593 (W. HAFNER et al.) 25 January 1966 see claims: column 5, line 71 - column 7, line 7; examples	1

**IV. CERTIFICATION**

Date of the Abstract Compendium of the International Search: 14th April 1988

Date of Mailing of the International Search Report: 19 MAY 1988

International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorizing Officer: P. VAN DER PUTTEN

Form PCT/ISA/88-1 (revision of 1987)

This report lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The numbers are in compliance with the European Patent Office EDP file on 07/05/88. The European Patent Office is a no-fee body for these patent family members given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members <sup>1</sup>	Publication date
EP-A- 0200351	05-11-86	JP-A- 61221207 US-A- 4704491 JP-A- 62121710	01-10-86 03-11-87 03-06-87
US-A- 3231593		None	

<sup>1</sup> For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82